بررسی مهم‌ترین خواص فیزیکی و مکانیکی سیمان سربارهٔ فسفر*

علی الله‌وردی[(۱)] مصطفی مهین‌روستا[(۲)]

چکیده *در این مطالعه، خواص مخلوط‌های دوتایی حاوی سربارهٔ فسفر (۸۰ درصد وزنی) و فعال‌کنندهٔ مرکب پایهٔ سیمان پرتلند (۲۰ درصد وزنی) در سه نرمی بلین ۲۰۵۰، ۳۰۳۰، و ٤۵۰۰ cm^2/g مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین نرمی بلین ۳۰۳۰ cm^2/g به‌منظور بررسی اثر دماهای عمل‌آوری ٤۵، ۸۵ و ۲۰۰ ºC برروی توسعهٔ مقاومت فشاری انتخاب شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که با افزایش نرمی بلین جرم حجمی توده و زمان گیرش کاهش و نسبت آب به سیمان در قوام معمول و مقاومت فشاری افزایش می‌یابد و در دماهای بالاتر از ٤۵ ºC، مقاومت فشاری در انتهای زمان عمل‌آوری کاهش می‌یابد.*

واژه‌های کلیدی سربارهٔ فسفر، نرمی بلین، عمل‌آوری، فعال‌کننده، مقاومت فشاری.

Investigating the Most Important Physical and Mechanical Properties of Phosphorus Slag Cement

A. Allahverdi M. Mahinroosta

Abstract *In this study, the properties of binary mixtures containing phosphorus slag (80 wt.%) and Portland based-chemical activator (20 wt.%) at three Blaine fineness of 2050, 3030, and 4500 cm^2/g were studied. Also, Blaine fineness of 3030 cm^2/g was selected to investigate the effect of curing temperature of 45, 85, and 200 ºC on compressive strength improvement. The experimental results showed that with enhancement of Blaine fineness, the bulk density and setting time decrease and water-to-cement ratio and compressive strength increase and at temperatures higher than 45 ºC, compressive strength decreases at later curing times.*

Key Words Phosphorus Slag, Blaine Fineness, Curing, Activator, Compressive Strength.

* تاریخ دریافت مقاله ۹٤/۸/۱۱ تاریخ پذیرش آن ۹٦/۷/۲۹ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسئول: استاد، گروه صنایع شیمیایی معدنی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران.

Email: ali.allahverdi@iust.ac.ir

(۲)دانشجوی دکتری، گروه صنایع شیمیایی معدنی، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران.

مقدمه

گسترش صنعت سیمان و محصولات مرتبط در چهارچوب اصول توسعهٔ پایدار در بسیاری از تحقیقات مورد بحث واقع شده است. این چهار اصل شامل صرفه‌جویی در منابع طبیعی، صرفه‌جویی در مصرف انرژی، کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی، و بهبود دوام سیمان و بتن می‌باشد[1]. توسعهٔ صنعت سیمان علاوه بر سودمند بودن آن برای بشریت با مصرف مقدار زیادی از منابع و انرژی نیز همراه است. تولید سیمان پرتلند نه‌تنها با مصرف سنگ‌آهک، خاک‌رس، انرژی گرمایی و الکتریکی همراه است، بلکه گازهایی مانند دی‌اکسیدکربن، تری‌اکسیدگوگرد، و اکسیدهای نیتروژن را وارد جو می‌کند که باعث ایجاد اثر گلخانه‌ای و باران‌های اسیدی می‌شود، بنابراین توسعهٔ صنعت سیمان باید به یک استراتژی توسعهٔ قابل تحمل مقید شود [2]. در قرن بیستم، بسیاری از سازه‌های ایجادشده با بتن مسلح سیمان پرتلند به‌سرعت تخریب شدند، درحالی‌که برخی از سازه‌های ایجادشده با بتن غیرمسلح مانند دیوار بزرگ چین با قدمتی ۲۰۰۰ ساله که از مواد پوزولانی-آهک با سرعت سخت‌شدگی کم ساخته شده‌اند در شرایط مناسبی قرار دارند. وقتی سازه‌های بتنی مدرن در معرض محیط‌های خورنده قرار می‌گیرند، مشکلات مهمی که می‌تواند نهایتا به تخریب زودهنگام منجر گردد، پدیدار می‌شود. در طول قرن بیستم، غلظت دی‌اکسیدکربن که یکی از محصولات جانبی کارخانه‌های فولاد و سیمان پرتلند است، در محیط تا ۵۰٪ افزایش یافته است. بنابراین مواد مناسبی که بتواند جایگزین قسمتی از سیمان در بتن شود راهکار مناسبی برای کاهش میزان نشر این گاز می‌باشد. این مواد نباید باعث آلودگی محیط زیست، افزایش مصرف انرژی و کاهش دوام سازه شوند [3]. این راهکار مناسب می‌تواند باعث گسترش میزان مصرف پسماندهای صنعتی مانند سربارهٔ کورهٔ بلند (Blast furnace slag)، سربارهٔ فولاد، سربارهٔ فسفر (Phosphorus slag)، سربارهٔ کروم، سربارهٔ مس، و خاکستر بادی به‌عنوان مواد افزودنی به سیمان گردد [1-3]. هدف استفاده از این پسماندهای صنعتی به‌عنوان افزودنی به سیمان، این است که منابع قابل مصرف گسترش یابند، در مصرف انرژی صرفه‌جویی شود و آلودگی‌های زیست‌محیطی کاهش یابد. همچنین این کار می‌تواند هزینه‌های تولید را کاهش و عملکرد سیمان را بهبود بخشد [2]. در این مقاله، از سربارهٔ فسفر به‌عنوان یک مادهٔ مکمل سیمانی برای تهیهٔ یک سیمان مخلوط که به‌صورت مکانیکی و شیمیایی فعال‌سازی می‌شود، استفاده شده است.

سربارهٔ فسفر

سربارهٔ فسفر، یک محصول جانبی تولید فسفر زرد از طریق ذوب کانی‌های فسفاتی، به‌همراه سیلیس و کک در یک کورهٔ الکتریکی است که عمدتا (حدود ۹۰ درصد) از اکسید کلسیم (CaO) و سیلیس (SiO_2) تشکیل شده است. اجزای دیگر سربارهٔ فسفر که به طبیعت کانی استفاده‌شده بستگی دارد می‌تواند شامل ۵-۲/۵ درصد آلومینا، ۲/۵-۰/۲ درصد اکسیدآهن، ۳-۰/۵ درصد اکسید منیزیم، ۵-۱ درصد اکسید فسفر و ۲/۵-۰ درصد فلوئور باشد[4]. کانی‌های فسفاتی معمولا شامل ذرات کوچک می‌باشند و قبل از عمل ذوب، مادهٔ خام باید به‌صورت توده‌ای درآید و سخت شود. کک با اکسیژن موجود در فسفات ترکیب می‌شود و بخار فسفر آزاد می‌کند. واکنش شیمیایی می‌تواند مطابق زیر باشد [5]:

$$Ca_3(PO_4)_2+5C+3xSiO_2 \rightarrow P_2\uparrow+5CO+3(CaO\cdot xSiO_2 \quad (۱)$$

که x، نسبت CaO به SiO_2 در سربارهٔ فسفر می‌باشد که معمولا از ۰/۸ تا ۱/۲ تغییر می‌کند [5]. به‌ازای تولید یک تن عنصر فسفر تقریبا ده تن سرباره تولید می‌شود [5-6]. سربارهٔ فسفر مذاب می‌تواند هم از طریق هوا و هم از طریق آب سرد شود. اگر از طریق هوا خنک شود، سرباره عمدتا دارای ترکیبات بلوری مانند $CaO\cdot SiO_2$ خواهد بود و اگر نسبت CaO به SiO_2 بالا باشد ترکیب

$3CaO·2SiO_2·CaF_2$ نیز قابل تشخیص خواهد بود. این نوع سرباره خاصیت سیمانی از خود بروز نمی‌دهد و می‌تواند فقط تحت خردایش قرار گرفته و به‌عنوان سنگدانه به‌کار رود. اگر سربارهٔ مذاب با آب خنک شود، سربارهٔ خنک‌شده عمدتا حاوی ساختاری با تقریبا ٩٨٪ ترکیبات آمورف خواهد بود. سربارهٔ فسفر دانه‌بندی‌شده دارای یک ساختار آمورف شبیه به سربارهٔ کورهٔ بلند دانه‌بندی شده است، ولی نسبت به آن از واکنش‌پذیری کمتری برخوردار است که این به‌علت مقدار کمتر آلومینا و همچنین حضور P_2O_5 می‌باشد [5] . اگر قسمتی از سیلیس در حین تولید فسفر با مواد آلومینایی جایگزین شود تا مقدار آلومینا در سرباره افزایش یابد، واکنش‌پذیری سربارهٔ فسفر دانه‌بندی‌شده می‌تواند با واکنش‌پذیری سربارهٔ کورهٔ بلند دانه‌بندی‌شده رقابت کند. تحقیقات نشان می‌دهد که سربارهٔ فسفر با مساحت سطح ویژهٔ بزرگ‌تر از ٦٠٠ m^2/kg یک پودر آمورف شبیه سربارهٔ کورهٔ بلند دانه‌بندی شده می‌باشد [4]. سربارهٔ فسفر به‌طور وسیعی در ساخت و ساز به‌کار نمی‌رود. دلیل این امر این است که فسفر باقی‌مانده در سربارهٔ فسفر تأثیر نامطلوبی برروی زمان گیرش سیمان دارد و مقدار ناکافی آلومینا بر خواص اولیه تأثیر منفی می‌گذارد، طوری که حداکثر مقدار سربارهٔ فسفر در سیمان سربارهٔ فسفر–پرتلند، کمتر از ٢٥ درصد می‌باشد. یک روش متداول برای افزایش مقدار سربارهٔ فسفر در سیمان و افزایش مقاومت اولیه، افزودن یک ترکیب قلیایی مانند سولفات‌سدیم به مخلوط سیمانی می‌باشد[1]. سیمان‌های سرباره‌ای نسبت به سیمان پرتلند و دیگر مواد مکمل سیمانی مانند خاکستر بادی و دودهٔ سیلیسی رنگ روشن‌تری دارند و این امر به انعکاس بهتر نور کمک می‌کند و درنتیجه محیطی روشن‌تر را در پیاده‌روها، پارکینگ‌ها، و خیابان‌ها به‌وجود می‌آورند [7].

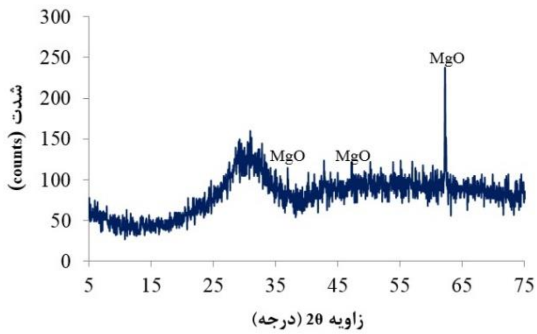
زمینهٔ تحقیق

در سال ١٩٨٩، شی و لی (Shi and Li) [8] از سدیم‌سیلیکات به‌عنوان فعال‌کنندهٔ سیمان سربارهٔ فسفر استفاده کردند و دریافتند که مدول آب‌شیشه تأثیر بسیاری برروی مقاومت فشاری اولیه دارد و تقریبا بر مقاومت‌های بعد از ٩٠ روز بی‌تأثیر است. سینگ و باتاچارجی (Singh and Bhattacharjee) [9] در سال ١٩٩٦ در مطالعهٔ خود ٢/٥ درصد سربارهٔ فسفر دانه‌بندی‌شده را با کلینکر مخلوط کردند و نتیجه گرفتند که مقاومت فشاری مخلوط بعد از ٢٦ روز افزایش می‌یابد. در سال ٢٠٠٠، دونگژو و همکارانش (Dongxu et al.) [1] به بررسی تأثیر مقدار افزودنی‌ها بر روی خواص سیمان سربارهٔ فسفر پرداختند. آنها تأثیر مقدار سربارهٔ فسفر برروی زمان گیرش را مطالعه کردند و دریافتند زمانی که مقدار سربارهٔ فسفر زیاد می‌شود، زمان گیرش طولانی‌تر می‌شود. به‌خصوص وقتی‌که مقدار سربارهٔ فسفر از ٢٠ تا ٤٠ درصد افزایش می‌یابد، زمان گیرش سه‌برابر می‌شود. بنابراین این روند برای ساخت‌وساز مناسب نمی‌باشد. همچنین آنها در سال ٢٠٠١ [10] با افزودن یک عامل تسریع زمان گیرش و افزایش مقاومت اولیه بر مشکل مقاومت اولیهٔ ضعیف و زمان گیرش طولانی مخلوط سیمانی حاوی مقدار زیاد سربارهٔ فسفر غلبه کردند. آنها در سال ٢٠٠٢ [2] در یک مطالعهٔ دیگر مقادیر ٢٥ تا ٧٠ درصد سربارهٔ فسفر را در مخلوط‌های سیمانی به‌کار بردند و مقاومت آنها را در برابر محلول‌های سولفات منیزیم و سولفات سدیم بررسی کردند. در سال ٢٠٠٨، پیوی و همکارانش (Peiwei et al.)[3] به بررسی تأثیر سربارهٔ فسفر فوق‌العاده نرم برروی مقاومت فشاری بتن پرداختند. آنها نتیجه گرفتند که جایگزینی مناسب سیمان پرتلند با سربارهٔ فسفر فوق‌العاده نرم می‌تواند مقدار و شکل محصولات هیدراتاسیون سیمان را تغییر دهد. در سال ٢٠٠٩، ژیا و همکارانش (Xia et al.) [4] دریافتند که سربارهٔ فسفر تأثیر تأخیری مشخصی برروی زمان گیرش اولیه و نهایی دارد، طوری‌که زمان گیرش اولیه و نهایی به‌طور خطی با مقدار افزودنی معدنی، افزایش می‌یابند. آنها همچنین به بررسی تأثیر مقدار و نرمی سربارهٔ فسفر برروی جمع‌شدگی خشک خمیر سیمان پرداختند و دریافتند که جمع‌شدگی خشک ملات با نرمی به‌تدریج افزایش می‌یابد. همچنین

آنها در سال ۲۰۱۱ [11] مشاهده کردند که وقتی ۳۵ درصد سربارهٔ فسفر جایگزین سیمان پرتلند شود، گرمای هیدراتاسیون مخلوط سیمانی حاصل ۴۹/۱۱ درصد کاهش می‌یابد. ژو و همکارانش (Xu et al.) [12] در سال ۲۰۱۲ دریافتند که افزودن سربارهٔ فسفر به سیمان پرتلند دارای اثر تأخیری در زمان گیرش است و این نتیجه‌گیری را با سربارههای فسفر مختلف از منشأهای گوناگون تثبیت کردند. لیو (Liu) در سال ۲۰۱۲ [13] در مطالعهٔ خود نتیجه گرفت که سیمان پرتلند حاوی ٤٠ تا ٦٠ درصد سربارهٔ فسفر دارای مقاومت بالاتری نسبت به مخلوط سیمانی حاوی همین مقادیر خاکستر بادی است. ژیووی و همکارانش (Xiu-wei et al.) در سال ۲۰۱۳ [14] دریافتند که استفاده از فعال‌کنندهٔ شیمیایی برای بهبود خواص مخلوط سیمانی حاوی سربارهٔ فسفر و خاکستر بادی ضروری است. پنگ و همکارانش (Peng et al.) در سال ۲۰۱۳ [15] بااستفاده‌از سربارهٔ فسفر، بتن با عملکرد فوق‌العاده بالا تهیه کردند. آنها این کار را با جایگزینی ۳۵ درصد سربارهٔ فسفر به‌جای سیمان و نسبت آب به چسبانندهٔ ۰/۱۸ انجام دادند. جینهویی و همکارانش (Jinhui et al.) در سال ۲۰۱۵ [16] به بررسی تأثیر نرمی سیمان برروی مقاومت فشاری سیمان مخلوط حاوی سربارهٔ فسفر پرداختند و مشاهده کردند که مقاومت سیمان مخلوط با افزایش نرمی، افزایش می‌یابد. در مقالهٔ حاضر مهم‌ترین خواص فیزیکی و مکانیکی سیمان سربارهٔ فسفر که به‌صورت هم‌زمان با روش‌های مکانیکی و شیمیایی فعال‌سازی شده است و تأثیر دمای عمل‌آوری بر مقاومت فشاری این سیمان، مورد مطالعه و بررسی قرار می‌گیرد. همچنین بااستفاده‌از میکروسکوپ الکترونی روبشی ساختار میکروسکوپی خمیر سخت‌شدهٔ سیمان پس از ۲۷۰ روز عمل‌آوری در آب اشباع از آهک نیز مطالعه می‌شود.

مواد و روش‌ها

سربارهٔ فسفر. سربارهٔ فسفر از کارخانهٔ اسید فسفریک پارچین تهیه شد. نتایج آنالیز شیمیایی تر که طبق استاندارد ASTM C311 به‌دست آمدند، در جدول (۱) آمده است. نتایج، کیفیت نسبی سرباره را به‌علت دارا بودن مقدار بالای اکسید کلسیم و سیلیس طبق استاندارد ASTM C618 تأیید می‌کند. دانسیتهٔ واقعی سربارهٔ فسفر بااستفاده‌از بالن لوشاتلیه طبق استاندارد ASTM C188 برابر با ۲/۹٤ g/cm^3 به‌دست آمد. شکل (۱) الگوی پراش اشعهٔ ایکس سربارهٔ فسفر خام را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که سربارهٔ فسفر خام متشکل از فازهای آمورف است که تشخیص ترکیب آن توسط آنالیز پراش اشعهٔ ایکس امکان‌پذیر نیست. در آنالیز سربارهٔ فسفر خام تنها پیک مربوط به پریکلاز (Periclase) (MgO) قابل مشاهده است.



شکل ۱ الگوی پراش اشعهٔ ایکس سربارهٔ فسفر

یکی از روش‌هایی که برای ارزیابی واکنش‌پذیری هیدرولیکی سرباره‌ها به‌کار می‌رود اندیس‌های شیمیایی می‌باشند که از ترکیب شیمیایی سرباره محاسبه می‌شوند [12, 17]. این اندیس‌ها در روابط (۲) تا (١٤) آورده شده‌اند:

$$I1=CaO/SiO_2 \quad (۲)$$

$$I2=CaO/Al_2O_3 \quad (۳)$$

$$I3=SiO_2/Al_2O_3 \quad (٤)$$

$$I4=(CaO+MgO)/SiO_2 \quad (۵)$$

$$I5=(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3) \quad (٦)$$

$$I6=(CaO+0.56Al_2O_3+1.4MgO)/SiO_2 \quad (۷)$$

$$I7=(CaO+1.4Al_2O_3+MgO)/(SiO_2+0.33Al_2O_3) \quad (۸)$$

$$I8=(CaO+Al_2O_3+MgO)/SiO_2 \quad (۹)$$

$$I9=20+CaO+Al_2O_3+0.5MgO-2SiO_2 \quad (۱۰)$$

$$I10=(CaO+0.66Al_2O_3+MgO)/(SiO_2+0.33Al_2O_3) \quad (۱۱)$$

$$I11=(CaO+Al_2O_3+0.5MgO+CaS)/(SiO_2+MnO) \quad (۱۲)$$

$$I12=(CaO+0.33Al_2O_3+MgO)/(SiO_2+0.66Al_2O_3) \quad (۱۳)$$

$$I13=(CaO+Al_2O_3+10)/(SiO_2+10) \quad (۱۴)$$

از بین اندیس‌های ارائه‌شده، اندیس‌های I8، I9، I6، I1، و I5 پرکاربردتر از بقیه می‌باشند [12, 17]. اندیس‌های مذکور برای سربارهٔ فسفر استفاده‌شده در این مطالعه براساس داده‌های موجود در جدول (۱) محاسبه و به‌همراه مقادیر بهینهٔ گزارش‌شدهٔ آنها در منابع در جدول (۲) ارائه شده‌اند.

سیمان پرتلند. سیمان پرتلند نوع ۲ از کارخانهٔ سیمان تهران تهیه شد. دانسیته و نرمی بلین این سیمان به‌ترتیب ۳/۱۲ g/cm^3 و ۳۰۲۰ cm^2/g بود. ترکیب شیمیایی و ترکیب فازی پتانسیلی بوگ (Bogue's potential phase composition) این سیمان در جدول (۳) آمده است.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی سربارهٔ فسفر مورد استفاده در مطالعه (برحسب درصد وزنی)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	P_2O_5	K_2O	Na_2O	SO_3	Cl	LOI
۳۸/۴۲	۷/۶۵	۰/۹۰	۴۵/۱۴	۲/۶۰	۱/۵۰	۰/۵۶	۰/۴۳	نامشخص	نامشخص	۱/۸۷

جدول ۲ مقادیر اندیس‌های شیمیایی محاسبه‌شده برای سربارهٔ فسفر استفاده‌شده در این مطالعه به‌همراه مقادیر بهینهٔ آنها

اندیس شیمیایی	مقدار محاسبه‌شده	مقدار بهینهٔ گزارش‌شده [۱۷، ۱۲]
اندیس I8	۱/۴۴	بزرگ‌تر از ۱
اندیس I9	۱۹/۷۸	بین ۱۲ و ۲۰
اندیس I6	۱/۳۸	بزرگ‌تر از ۱/۶۵
اندیس I1	۱/۱۷	حداکثر ۱/۴
اندیس I5	۱/۰۳۶	بین ۱ و ۱/۳

جدول ۳ ترکیب شیمیایی و فازی پتانسیل بوگ سیمان پرتلند نوع ۲

ترکیب شیمیایی (برحسب درصد وزنی)								
CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	LOI
۶۳/۲۶	۲۲/۵۰	۴/۱۵	۳/۴۴	۳/۲۵	۱/۸۰	۰/۶۵	۰/۲۰	۰/۶۱

ترکیب فازی پتانسیل بوگ (برحسب درصد وزنی)			
C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
۴۵/۶۲	۳۰/۱۶	۵/۱۸	۱۰/۴۷

($C=CaO$, $S=SiO_2$, $A=Al_2O_3$, $F=Fe_2O_3$)

فعال‌کنندهٔ شیمیایی. استفاده از فعال‌کننده‌های شیمیایی می‌تواند خاصیت هیدرولیکی نهان در سربارهٔ فسفر را به‌طرز مؤثری فعال نماید [5]. برای تقویت خواص هیدرولیکی در سربارهٔ فسفر از یک فعال‌کنندهٔ مرکب برپایهٔ سیمان پرتلند نوع ۲ کارخانهٔ سیمان تهران و مخلوطی از فعال‌کننده‌های شیمیایی مانند سولفات سدیم (۲٪ وزنی) و سولفات کلسیم بی‌آب (٤٪ وزنی) استفاده شده است. ترکیب شیمیایی سولفات کلسیم بی‌آب عبارت است از: ۳٦/۰۰ – CaO، ٥٤/۳۸–SO_3، و ٥/۸۸–SiO_2.

آب. آب مورد استفاده در تهیهٔ نمونه‌ها از آب قابل شرب لوله‌کشی آزمایشگاه فراهم شد. دانسیتهٔ آب در دمای آزمایشگاه ۱ g/cm^3 فرض شده است.

آسیاب کردن. عمل آسیاب کردن بااستفاده‌از یک آسیاب گلوله‌ای آزمایشگاهی با طول و قطر به‌ترتیب ۳۰ و cm ٢٦ انجام شد. ابتدا ۸۰ درصد وزنی سربارهٔ فسفر و ۲۰ درصد فعال‌کنندهٔ مرکب پایهٔ سیمان پرتلند با یکدیگر مخلوط شدند و در حضور ۰/۰٤ تری‌اتانول‌آمین به‌عنوان کمک‌سایش (Grinding aid) تحت سایش هم‌زمان قرار گرفتند تا به مساحت‌های سطح ویژهٔ مطلوب یعنی ۲۰٥۰، ۳۰۳۰، و ٤٥۰۰ cm^2/g برسند.

جرم‌حجمی توده. جرم‌حجمی تودهٔ سیمان سربارهٔ فسفر بااستفاده‌از یک استوانهٔ مدرج و رابطهٔ (١٥) تعیین گردید که در آن W_0 وزن استوانهٔ مدرج خالی، W وزن استوانهٔ مدرج پر از نمونهٔ سیمان سربارهٔ فسفر، و V حجم استوانهٔ مدرج است.

$$\rho = (W-W0)/V \quad (15)$$

نرمی بلین. برای تعیین مساحت سطح ویژه (نرمی بلین) مطابق با استاندارد ASTM C204 از دستگاه هواتراوای بلین استفاده شد. اساس کار این دستگاه برمبنای نفوذ حجم معینی از هوا از میان بستر فشرده‌ای از سیمان قرار دارد. این دستگاه شامل وسیلهٔ مکش هواست که از میان یک بستر سیمانی با تخلخل معین عبور می‌کند. تعداد و اندازهٔ حفره‌ها در بستر سیمانی با تخلخل معین با اندازهٔ دانه‌های سیمان رابطه دارد و مبین جریان هوا در داخل بستر است. برای محاسبهٔ نرمی بلین از رابطهٔ (١٦) استفاده می‌شود:

$$S = k\sqrt{t} \quad (16)$$

که در آن k ثابت دستگاه هواتراوای بلین، t زمان عبور هوا از بستر سیمانی برحسب ثانیه است که توسط یک زمان‌سنج ثبت می‌شود و S مساحت سطح ویژه برحسب سانتی‌متر مربع بر گرم می‌باشد.

نسبت آب به سیمان. نسبت آب به سیمان در ملات و خمیر در صورتی قابل اندازه‌گیری است که قوام معمول (Normal consistency) آنها معلوم باشد. برای تعیین قوام معمول و نسبت آب به سیمان در نرمی‌های بلین موردنظر طبق استاندارد ASTM C1437 از میز جریان (Flow table) استفاده شد. برای این منظور ملات و خمیر سیمان پرتلند نوع ۲ به‌عنوان مرجع استفاده شدند. نسبت آب به سیمان برای ملات سیمان پرتلند ۰/٤٨٥ و نسبت ماسه به سیمان طبق استاندارد ASTM C1329 برابر با ۳ می‌باشد.

زمان‌های گیرش. برای تعیین زمان گیرش اولیه و نهایی خمیر سیمان سربارهٔ فسفر در نرمی‌های بلین موردنظر طبق استاندارد ASTM C191 و بااستفاده‌از سوزن ویکات عمل شد.

مقاومت فشاری. آزمونه‌ها بعد از ۷، ١٤، ۲۸، ۹۰، و ۱۸۰ روز از آب اشباع از آهک خارج شدند و مقاومت فشاری آنها بااستفاده‌از دستگاه اندازه‌گیری مقاومت فشاری AZMOONTEST تعیین شد. برای هر اندازه‌گیری، سه آزمونه استفاده شد و متوسط سه مقدار به‌عنوان نتیجهٔ نهایی گزارش شد.

عمل‌آوری گرمایی. برای عمل‌آوری آزمونه‌های ملات سیمان سربارهٔ فسفر در دماهای ٤٥ و ٨٥ ºC از اون Fan Azma Gostar استفاده شد. این اون دارای کنترلری برای تنظیم دمای داخل آن و زمان می‌باشد. برای عمل‌آوری آزمونه‌های ملات سیمان سربارهٔ فسفر در دمای ٢٠٠ ºC از اتوکلاو Azmoon Test استفاده شد. این اتوکلاو دارای کنترلری برای تنظیم فشار بخار متناظر با دمای موردنظر و زمان عمل‌آوری می‌باشد.

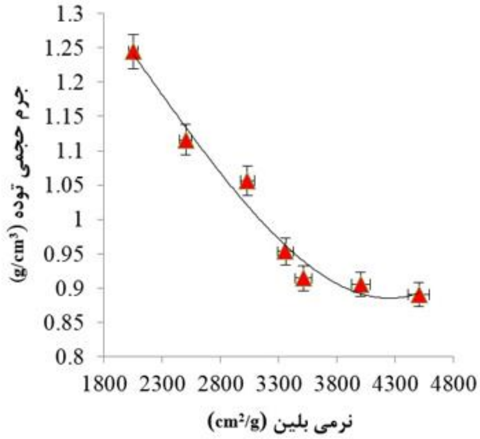
آزمون‌های تکمیلی. برای تعیین الگوی پراش اشعهٔ ایکس (XRD) سربارهٔ فسفر، از دستگاه Philips PW 1800 با الکترود تابشی CuKα استفاده شد. به‌منظور بررسی ساختار میکروسکوپی خمیر سیمان سربارهٔ فسفر با نرمی بلین ٢٠٥٠ و ٤٥٠٠ cm^2/g بعد از عمل‌آوری ٢٧٠ روزه و همچنین خمیر سیمان سربارهٔ فسفر عمل‌آوری‌شده در دماهای ٤٥، ٨٥، و ٢٠٠ °C از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. برای این منظور، قطعاتی از خمیر سخت‌شدهٔ سیمان سربارهٔ فسفر تهیه شد. در ابتدا، این قطعات به‌وسیلهٔ لایهٔ نازکی از طلا پوشش داده شده و سپس توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی TESCAN مدل VEGAII و بااستفاده‌از ولتاژ شتاب‌دهندهٔ ٣٠ kV مورد بررسی قرار گرفتند.

آزمونه‌ها و ترتیب انجام آزمایش‌ها. به‌منظور ساخت آزمونه‌ها و انجام آزمایش‌ها، ابتدا سیمان سربارهٔ فسفر شامل ٨٠ درصد وزنی سربارهٔ فسفر و ٢٠ درصد وزنی فعال‌کنندهٔ مرکب پایهٔ سیمان پرتلند بدین طریق تهیه شد که ابتدا اجزای فوق با یکدیگر مخلوط شدند و از طریق هم‌زدن مکانیکی مورد همگن‌سازی قرار گرفتند. سپس مخلوط سیمانی فوق بااستفاده‌از آسیاب گلوله‌ای تا نرمی‌های بلین ٢٠٥٠، ٣٠٣٠، و ٤٥٠٠ cm^2/g آسیاب گردید. مهم‌ترین خواص فیزیکی و مکانیکی سیمان سربارهٔ فسفر که در این مقاله به‌ترتیب بدان‌ها پرداخته می‌شود شامل تغییر جرم‌حجمی توده‌ای برحسب نرمی بلین، زمان‌های گیرش اولیه و نهایی، نسبت آب به سیمان، و مقاومت فشاری آزمونه‌های ملات در سه نرمی بلین ٢٠٥٠، ٣٠٣٠، و ٤٥٠٠ cm^2/g است. سپس نرمی بلین ٣٠٣٠ cm^2/g به‌منظور تأثیر دماهای عمل‌آوری بر توسعهٔ مقاومت فشاری آزمونه‌های ملات انتخاب می‌گردد. برای انجام این بررسی‌ها ابتدا، تعداد کافی آزمونهٔ ملات در ابعاد ٥×٥×٥ cm^3 طبق استاندارد ASTM C109 تهیه شد. همچنین به منظور مطالعات تکمیلی توسط SEM تعداد کافی آزمونه‌های خمیر سیمان سرباره در ابعاد ٢×٢×٢ cm^3 تهیه شد. بعد از ریختن ملات یا خمیر تازه در داخل قالب‌ها، آنها در یک محفظه‌ای با رطوبت نسبی بیش از ٩٥ درصد و دمای ٢٥ ºC به‌مدت ٢٤ ساعت نگهداری و سپس از قالب خارج شدند. عمل‌آوری آزمونه‌ها در آب اشباع از آهک در دمای ٢٥ ºC تا زمان اندازه‌گیری انجام شد. برای هر اندازه‌گیری مقاومت فشاری در هر نرمی بلین و هر دمای عمل‌آوری و اندازه‌گیری زمان‌های گیرش از سه آزمونه استفاده شد و مقادیر متوسط آنها به‌عنوان نتیجهٔ نهایی گزارش شد.

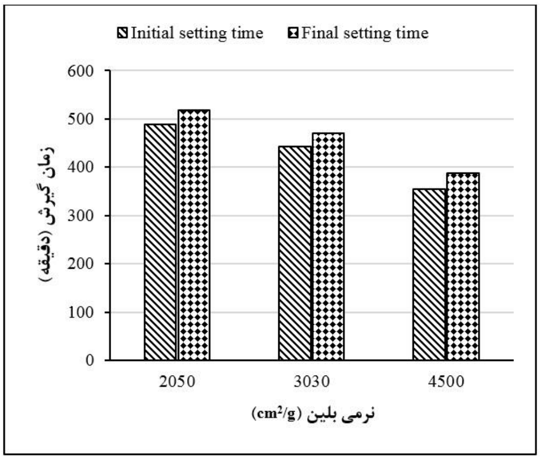
نتایج و بحث

جرم‌حجمی توده. نتایج مربوط به تعیین جرم‌حجمی تودهٔ سیمان سربارهٔ فسفر در شکل (٢) نشان داده است. شاید این انتظار می‌رفت که جرم‌حجمی توده با افزایش نرمی و ریز شدن ذرات افزایش یابد، اما از شکل (٢) مشخص است که با افزایش نرمی بلین، جرم‌حجمی تودهٔ سیمان سربارهٔ فسفر کاهش می‌یابد. این بدان معنی است که با افزایش نرمی بلین، تخلخل سیمان سربارهٔ فسفر افزایش پیدا می‌کند و درنتیجه جرم‌حجمی توده کاهش می‌یابد. دلیل این امر را می‌توان دخیل بودن این عامل دانست که با افزایش نرمی بلین، ذرات دارای انرژی سطحی بیشتری می‌شوند و به یکدیگر می‌چسبند و ذرات درشت‌تری را به‌وجود می‌آورند که بین این ذرات درشت، فضای خالی

ایجاد می‌شود. نتیجهٔ این فرایند افزایش تخلخل می‌باشد. افزایش تخلخل باعث می‌شود که در یک حجم معین، جرم کمتری از ذرات سیمان سربارهٔ فسفر قرار بگیرد و درنتیجه، جرم‌حجمی توده کاهش یابد.



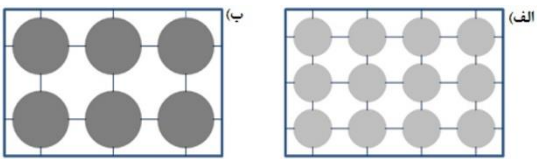
شکل ۲ تغییر جرم حجمی تودهٔ سیمان سربارهٔ فسفر با نرمی بلین



شکل ۳ زمان‌های گیرش اولیه و نهایی در نرمی‌های بلین مورد مطالعه

زمان‌های گیرش. نتایج زمان گیرش اولیه و نهایی سیمان سربارهٔ فسفر در نرمی‌های بلین مورد مطالعه در شکل (۳) آمده است. کاهش زمان گیرش اولیه و نهایی با افزایش نرمی بلین را می‌توان تحت تأثیر دو عامل مساحت سطح ویژه و تعداد دانه‌های سیمان در یک حجم مشخصی از خمیر سیمان دانست. تشکیل ساختار گیرش ارتباط نزدیکی با تعداد نقاط اتصال در میان ذرات در حال هیدراته شدن سیمان دارد. هرچه اندازهٔ ذرات به‌سبب آسیاب کردن بیشتر کوچک‌تر شود، انرژی سطحی آنها افزایش می‌یابد و می‌توانند درجهٔ اتصال را افزایش و زمان گیرش را کاهش دهند. از طرفی چون مساحت سطح ویژه افزایش می‌یابد، سرعت واکنش‌های هیدراتاسیون افزایش می‌یابد و محصولات هیدراتاسیون با سرعت بیشتری شکل می‌گیرند.

همچنین با افزایش نرمی بلین، تعداد دانه‌های سیمان در یک حجم مشخصی افزایش می‌یابند و درنتیجه تعداد نقاط اتصال ذرات به یکدیگر بیشتر می‌شود. این موضوع را می‌توان در شکل (٤) مشاهده کرد. باید خاطرنشان کرد که سیمان سربارهٔ فسفر نسبت به سیمان پرتلند معمولی به‌آهستگی واکنش می‌دهد و باتوجه به زمان‌های گیرش اولیه و نهایی سیمان پرتلند نوع ۲ که طبق استاندارد ASTM C150، حداقل ٤٥ دقیقه و حداکثر ۳۷۵ دقیقه می‌باشند، سیمان سربارهٔ فسفر دارای زمان گیرش نهایی طولانی‌تری است. فسفر باقی‌مانده به‌صورت P_2O_5 در سربارهٔ فسفر می‌تواند ناشی از اورتوفسفات‌ها و فسفات‌های کندانس‌شده باشد. اورتوفسفات‌ها بسیار انحلال‌پذیرند و زمان گیرش را افزایش می‌دهند. فسفات‌های کندانس‌شده به‌صورت شکل‌دهندهٔ شبکه عمل می‌کنند و واکنش‌پذیری سرباره را کاهش می‌دهند، زیرا پیوندهای P-O انرژی پیوند بیشتری نسبت به پیوندهای Si-O یا Al-O دارند [5].

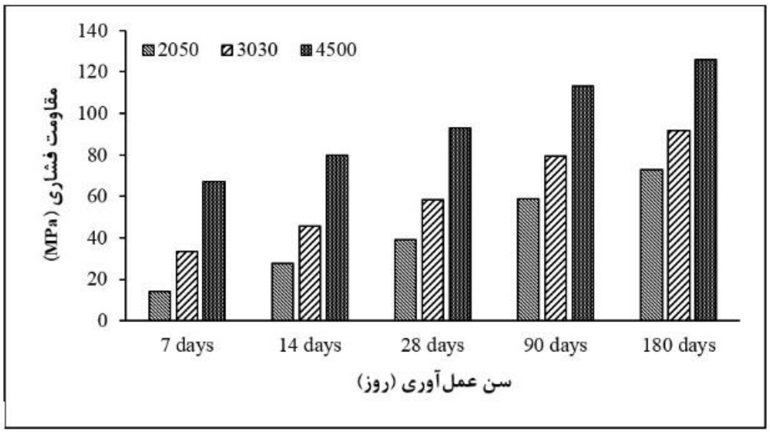


شکل ٤ تأثیر تعداد دانه‌های سیمان در روند گیرش در یک حجم مشخصی از خمیر سیمان: (الف) نرمی بلین بالا، (ب) نرمی بلین پایین

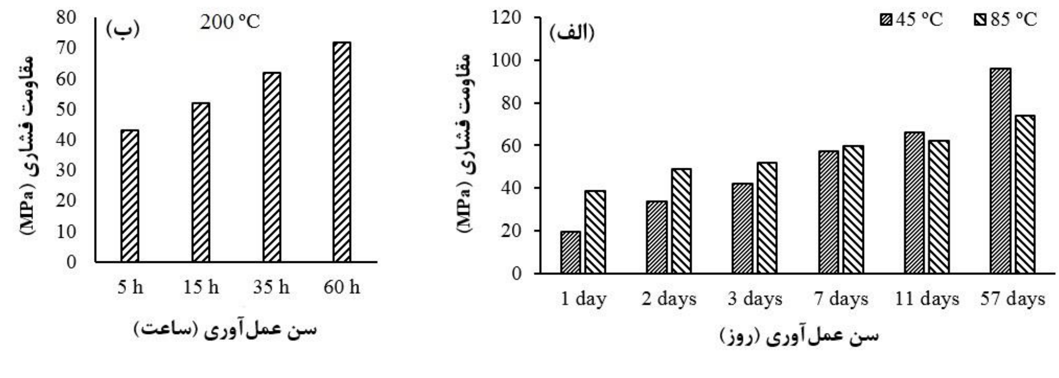
نسبت آب به سیمان. نسبت آب به سیمان برای ملات سیمان سربارهٔ فسفر در نرمی‌های بلین ۲۰۵۰، ۳۰۳۰ و ٤٥۰۰ cm²/g به‌ترتیب ۰/۳٦، ۰/۳۷ و ۰/۳۸٦ و برای خمیر آن ۰/۲٥، ۰/۲۷ و ۰/۲۸۸ به‌دست آمد. نسبت آب

به سیمان تحت تأثیر ویژگی‌هایی از سیمان سربارهٔ فسفر مانند اندازهٔ ذرات، شکل ذرات و مساحت سطح ویژهٔ آنها است. آب مخلوط در ملات و خمیر را می‌توان شامل آب پرکننده و آب فیلمی دانست. آب پرکننده، حفره‌های خالی بین ذرات جامد را پر می‌کند و آب فیلمی، ذرات جامد را به‌هم فشرده می‌کند. با افزایش نرمی بلین (مساحت سطح ویژه)، تعداد حفره‌های خالی و همچنین تعداد ذرات نامنظم کاهش می‌یابد. بنابراین، آب پرکنندهٔ کمتری برای پر کردن این حفره‌ها لازم است تا یک مخلوط همگن‌تر شکل بگیرد. اگرچه، آب فیلمی به‌علت افزایش مساحت سطح ویژه، افزایش می‌یابد.

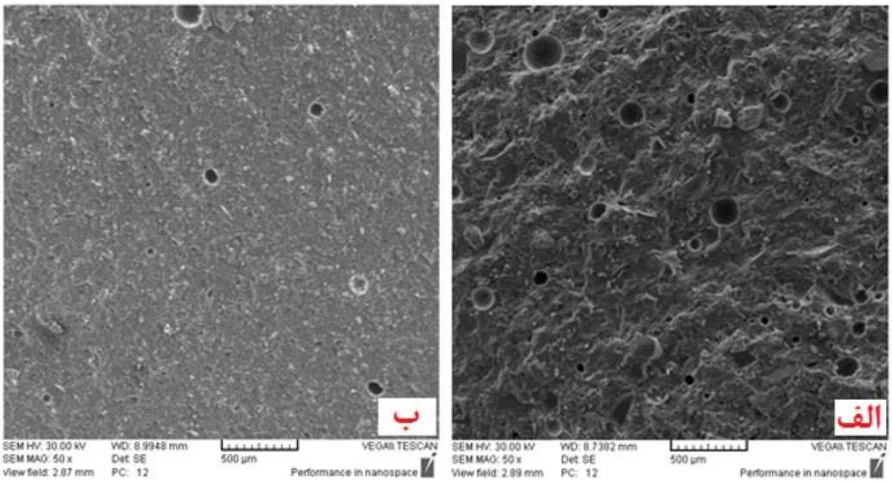
مقاومت فشاری. مقاومت‌های فشاری ۷، ۱۴، ۲۸، ۹۰، و ۱۸۰ روزهٔ ملات سیمان سربارهٔ فسفر در سه نرمی بلین (مساحت سطح ویژه) در شکل (۵) آورده شده است. از این شکل مشخص است که مقاومت فشاری ملات سیمان سربارهٔ فسفر در یک سن عمل‌آوری معین (مثلا ۷، ۱۴ یا ۲۸ روز) با افزایش نرمی بلین افزایش می‌یابد. این امر را می‌توان به دو عامل افزایش واکنش‌پذیری ذرات سربارهٔ فسفر و خاصیت پرکنندگی آنها نسبت داد. با افزایش مساحت سطح ویژه (نرمی بلین)، سطح تماس موجود برای واکنش‌های هیدراتاسیون بیشتر می‌شود. همچنین با افزایش نرمی بلین که با کوچک‌تر شدن ذرات همراه است، ذرات حفره‌های موجود در ماتریس را بهتر پر می‌کنند. درنتیجهٔ تأثیر این دو عامل، مقاومت فشاری نیز همراه با افزایش نرمی بلین افزایش می‌یابد. همچنین در شکل (۶)، مقادیر مقاومت فشاری در سه دمای عمل‌آوری ۴۵، ۸۵، و ۲۰۰ °C در سن‌های عمل‌آوری مختلف دیده می‌شود.



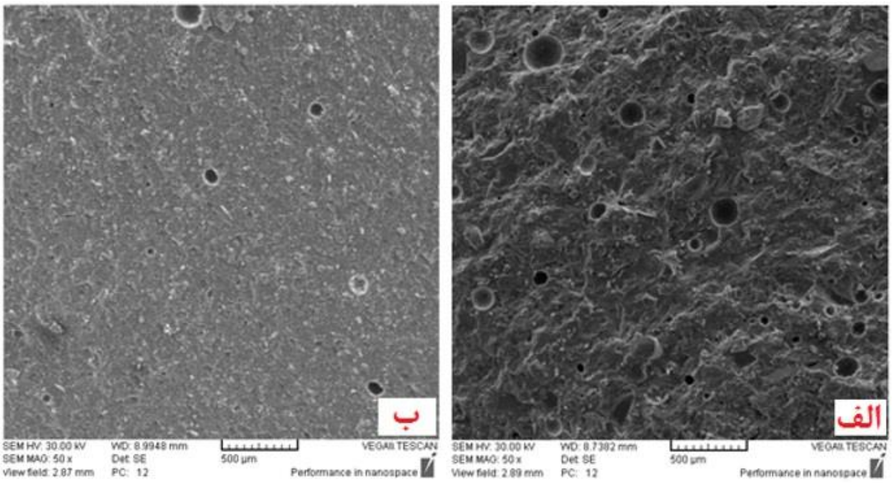
شکل ۵ مقادیر مقاومت فشاری ملات سیمان سربارهٔ فسفر در سه نرمی بلین و سن‌های عمل‌آوری مختلف



شکل ۶ مقادیر مقاومت فشاری ملات سیمان سربارهٔ فسفر عمل‌آوری‌شده در دماهای مختلف



شکل ۷ تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی ۵۰x از بافت خمیر سخت‌شدهٔ سیمان سربارهٔ فسفر در دو نرمی بلین
الف) ۲۰۵۰ ، ب) ۴۵۰۰ cm^2/g



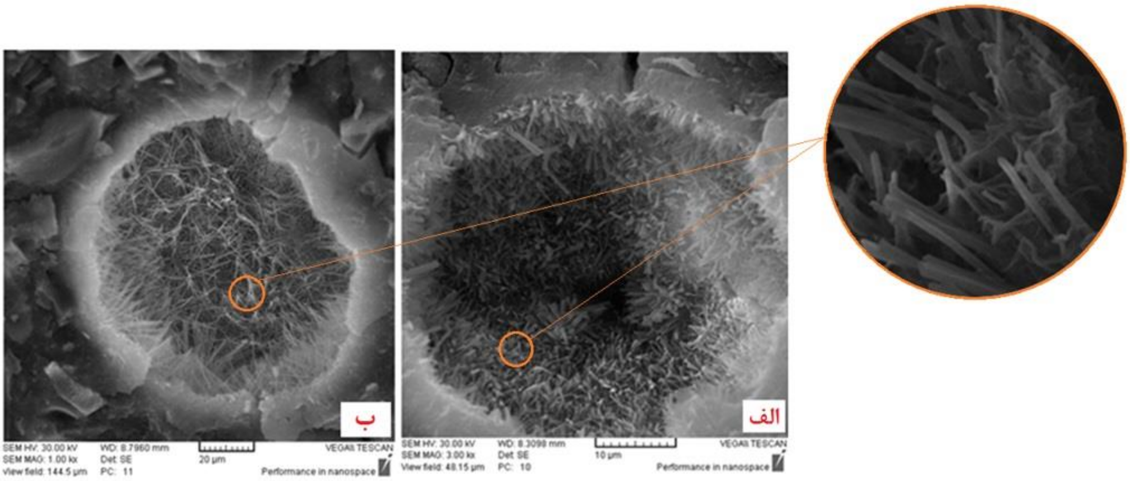
شکل ۸ تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی ۲۰۰x از بافت خمیر سخت‌شدهٔ سیمان سربارهٔ فسفر در دو نرمی بلین
الف) ۲۰۵۰، ب) ۴۵۰۰ cm^2/g

ساختار میکروسکوپی. تصاویر (الف) و (ب) شکل (۷)، به‌ترتیب تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به بافت خمیر سخت‌شدهٔ سیمان سربارهٔ فسفر در دو نرمی بلین ۲۰۵۰ و ۴۵۰۰ cm^2/g با بزرگ‌نمایی ۵۰x می‌باشد. تصویر با بزرگ‌نمایی ۲۰۰x نیز در شکل (۸) نشان داده شده است. خمیرها در هر دو نرمی بلین به مدت ۲۷۰ روز در آب اشباع از آهک عمل‌آوری شده‌اند. همان‌طورکه از شکل‌های (۷) و (۸) مشخص است، در نرمی بلین بالاتر ریزساختار دارای حفره‌های کمتر و کوچک‌تری است. همچنین بافت خمیر در نرمی بلین بالا بسیار یکنواخت‌تر از بافت خمیر در نرمی بلین پایین است. این بدان علت است که دانه‌های سرباره در نرمی بلین بالا، ریزتر می‌باشند و بعد از واکنش، بافت یکنواخت‌تری را به‌وجود می‌آورند. وجود حفره‌های بیشتر و بزرگ‌تر سبب ضعف ساختاری می‌شود و می‌تواند دلیلی بر کمتر بودن مقاومت فشاری در نرمی بلین پایین باشد. مشاهدهٔ دانه‌های سرباره در ماتریس سیمانی نشان‌دهندهٔ ادامهٔ روند هیدراتاسیون سرباره در بازه‌های زمانی طولانی (۲۷۰ روز) است.

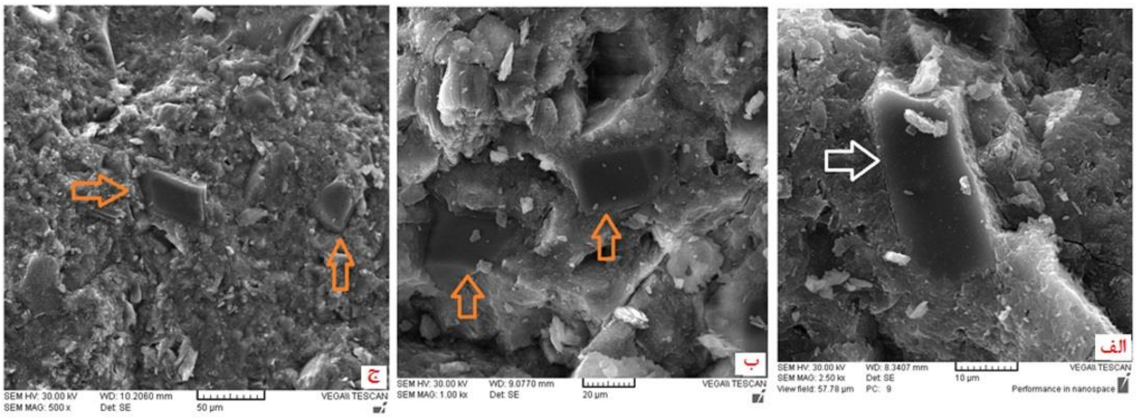
تصاویر (الف) و (ب) در شکل (۹) حفره‌های مشاهده‌شده در بافت خمیر سخت‌شده را به‌ترتیب در نرمی‌های بلین ۲۰۵۰ و ۴۵۰۰ cm^2/g نشان می‌دهد.

چنانچه مشاهده می‌شود، این حفره‌ها پر از بلورهای سوزنی‌شکل پرتلندایت (Portlandite) (هیدروکسید کلسیم) می‌باشند. پرتلندایت حاصل واکنش‌های هیدراتاسیون فازهای هیدرولیکی موجود در سرباره و سیمان پرتلند است. از آنجایی‌که تشکیل پرتلندایت در نرمی‌های بلین بالا به‌علت پیشرفت بهتر واکنش‌های هیدراتاسیون، بیشتر می‌باشد، لذا می‌توان در نرمی بلین بالاتر (cm^2/g ۴۵۰۰) پرتلندایت بیشتری انتظار داشت که البته چنین مشاهده‌ای با میکروسکوپ الکترونی مقدور نیست و یا دقیق نمی‌باشد، اما می‌توان برای این منظور از روش‌های آنالیز شیمیایی تر بهره برد.

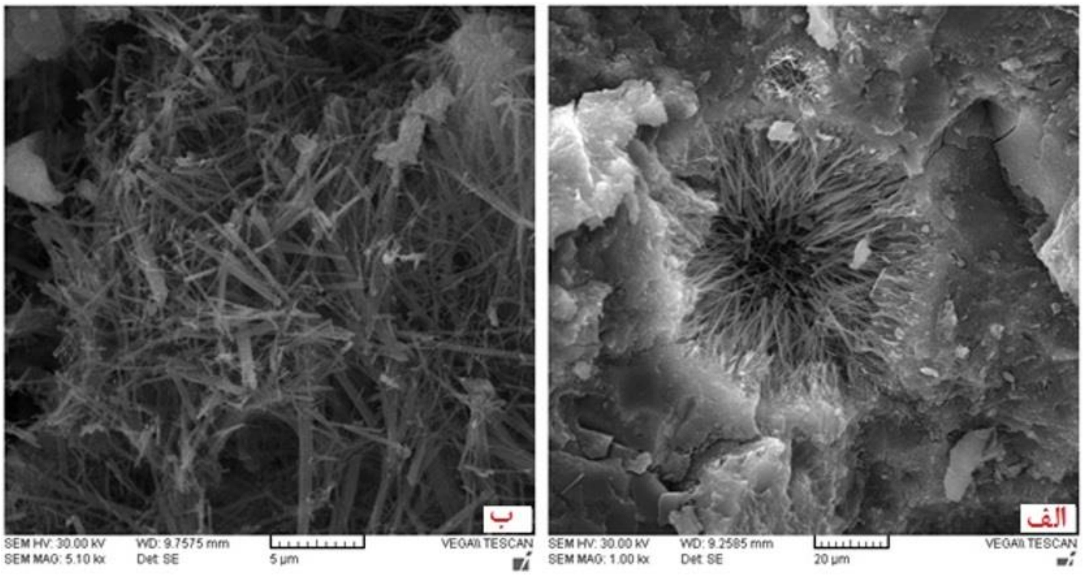
تصاویر (الف)، (ب)، و (ج) شکل (۱۰)، به‌ترتیب تصاویر SEM آزمونه‌های خمیر سیمان سربارهٔ فسفر (نرمی بلین cm^2/g ۳۰۳۰) عمل‌آوری‌شده در دماهای ۴۵، ۸۵، و ۲۰۰ °C را نشان می‌دهند. در این شکل می‌توان دانه‌های سربارهٔ فسفر (مشخص‌شده با فلش) در حال واکنش را مشاهده کرد. ریزساختار خمیر سخت‌شدهٔ سیمان در هر دو نرمی بلین ترکیبی از ماتریس سیمانی (یا همان پیش‌زمینهٔ ساختار) و دانه‌های سرباره‌ای است که در حال هیدراته شدن هستند. ماتریس سیمانی از محصولات هیدراتاسیون سرباره و سیمان شکل گرفته و با پیشرفت واکنش‌های هیدراتاسیون انتظار می‌رود بر تراکم و یکنواختی آن افزوده گردد. دانه‌های سرباره نیز از روی کناره‌ها و گوشه‌های صاف و تیزشان قابل تمایز هستند. دانه‌های سرباره به‌مرور زمان به‌دلیل هیدراته شدن تغییرشکل می‌دهند.



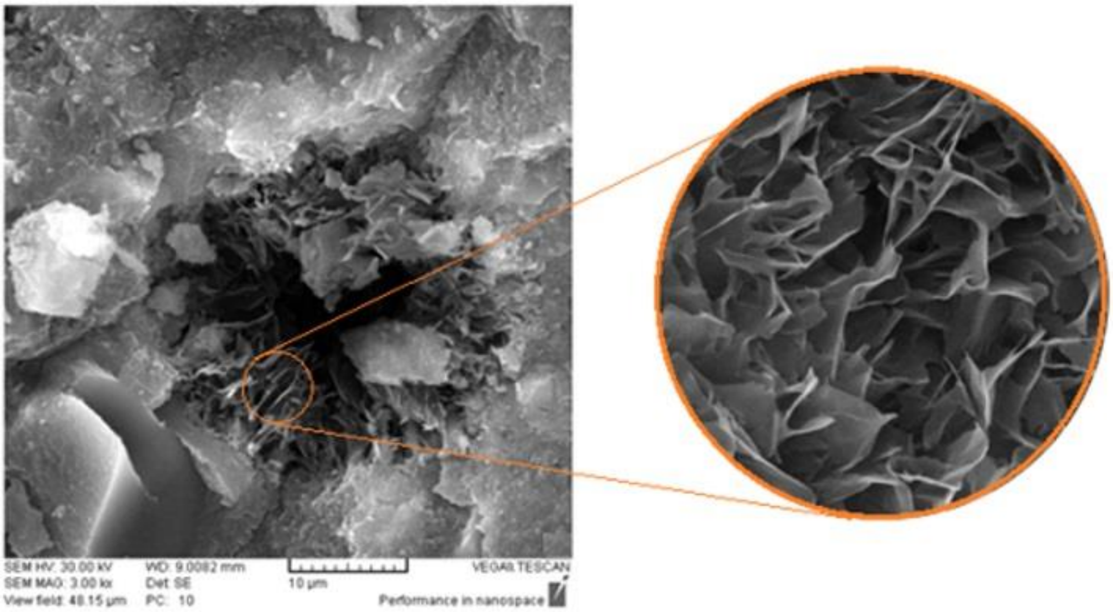
شکل ۹ تصاویر SEM بلورهای سوزنی‌شکل پرتلندایت در سیمان سربارهٔ فسفر با نرمی بلین الف) ۲۰۵۰، ب) cm^2/g ۴۵۰۰



شکل ۱۰ تصاویر SEM مربوط به خمیر سیمان سربارهٔ فسفر (نرمی بلین cm^2/g ۳۰۳۰) عمل‌آوری‌شده در دماهای الف) ۴۵ °C، ب) ۸۵ °C، ج) ۲۰۰ °C



شکل ۱۱ تصاویر SEM بلورهای پرتلندایت در خمیر سیمان سربارهٔ فسفر
(نرمی بلین ۳۰۳۰ cm^2/g) عمل‌آوری‌شده در دمای ٤٥ °C



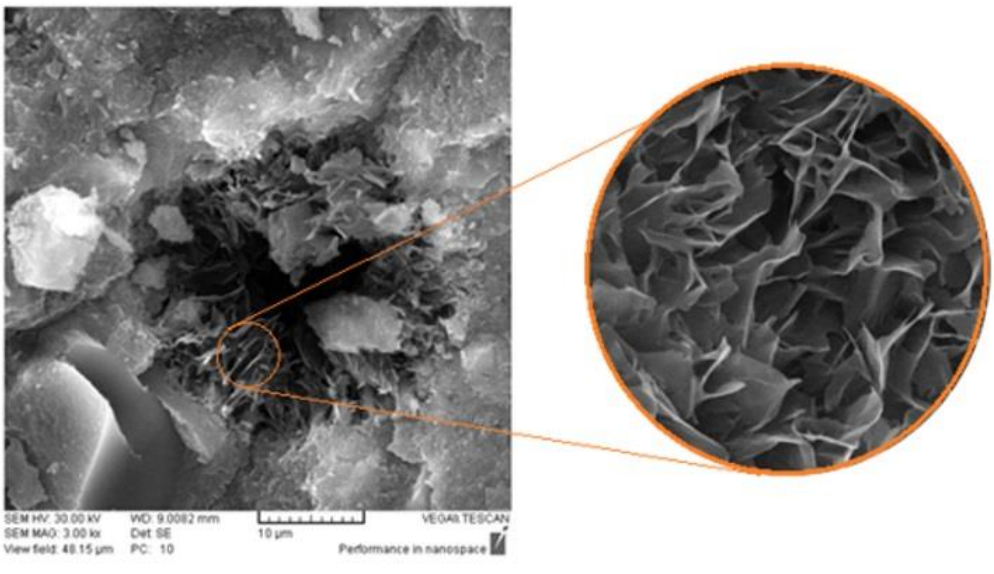
شکل ۱۲ تصاویر SEM بلورهای پرتلندایت در خمیر سیمان سربارهٔ فسفر
(نرمی بلین ۳۰۳۰ cm^2/g) عمل‌آوری شده در دمای ۸٥ °C

تصویر (الف) یک دانهٔ بزرگ سربارهٔ فسفر را نشان می‌دهد که به‌طور عمده‌ای وارد واکنش نشده و سطح آن تا حد زیادی سالم باقی‌مانده است. در تصاویر (ب) و (ج) نمایی از دانه‌های سربارهٔ فسفر را می‌بینیم که بیشتر وارد واکنش شده و قسمت کوچکی از آنها باقی مانده است که با مرور زمان، امکان واکنش دادن این بخش‌ها نیز وجود دارد. می‌توان چنین نتیجه گرفت که با افزایش دمای عمل‌آوری دانه‌های سرباره بیشتر وارد واکنش شده

و شکل اولیهٔ خود را زودتر از دست می‌دهند. مشاهدات میکروسکوپی نشان داد عمل‌آوری در دماهای نسبتا بالا نیز منجر به تشکیل بلورهای پرتلندایت در درون حفره‌های موجود در ریزساختار می‌گردد. شکل (۱۱) حفره‌ای حاوی بلورهای سوزنی‌شکل پرتلندایت را نشان می‌دهد که مربوط به سیمان سربارهٔ فسفر (نرمی بلین cm^2/g ۳۰۳۰) عمل‌آوری‌شده در دمای $°C$ ٤٥ است. تصاویر SEM نشان داده شده در شکل (۱۲) مربوط به خمیر سیمان سربارهٔ فسفر (نرمی بلین cm^2/g ۳۰۳۰) عمل‌آوری‌شده در دمای $°C$ ۸۵ است. در این دما بلورهای پرتلندایت از مورفولوژی متفاوتی (ورقه‌ای‌شکل) برخوردارند و دارای ساختار متفاوتی نسبت به بلورهای پرتلندایت سوزنی شکل تشکیل‌شده در دمای $°C$ ٤٥ می‌باشند. شکل (۱۳) شامل تصاویری از بلورهای پرتلندایت تشکیل‌شده در خمیر سیمان سربارهٔ فسفر (نرمی بلین cm^2/g ۳۰۳۰) می‌باشد که در دمای $°C$ ۲۰۰ عمل‌آوری شده‌اند. بلورهای پرتلندایت در این دما دارای ساختاری مشابه با بلورهای موجود در دمای $°C$ ۸۵ هستند و به‌صورت ورقه‌ای می‌باشند.

نتیجه‌گیری

مقاومت فشاری ملات سیمان سربارهٔ فسفر در سه نرمی بلین مختلف و زمان‌های عمل‌آوری معین اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که مقاومت فشاری با افزایش نرمی بلین، افزایش می‌یابد. همچنین، مقاومت فشاری برحسب زمان عمل‌آوری در سه دمای مورد مطالعه روند افزایشی داشت، با این تفاوت که در دو دمای بالاتر از $°C$ ٤٥، مقاومت فشاری در انتهای زمان عمل‌آوری کاهش یافت. نسبت آب به سیمان ملات و خمیر سربارهٔ فسفر در نرمی بلین بالا بیشتر از نرمی بلین پایین بود که علت این امر، افزایش مساحت سطح تماس دانه‌های سیمان بود. زمان‌های گیرش اولیه و نهایی سیمان سربارهٔ فسفر با افزایش نرمی بلین کاهش یافتند؛ به‌طوری‌که با افزایش نرمی بلین از cm^2/g ۲۰۵۰ تا cm^2/g ٤٥٠٠، زمان‌های گیرش اولیه و نهایی به‌ترتیب ۲۷/۲۵ و ۲۵/۲۸ درصد کاهش یافتند، ولی زمان‌های گیرش اولیه و نهایی سیمان سربارهٔ فسفر از زمان‌های گیرش اولیه و نهایی سیمان پرتلند نوع ۲ بیشتر بود.



شکل ۱۲ تصاویر SEM بلورهای پرتلندایت در خمیر سیمان سربارهٔ فسفر (نرمی بلین cm^2/g ۳۰۳۰) عمل‌آوری شده در دمای $°C$ ۸۵

این موضوع به دلیل آهسته‌تر بودن سرعت واکنش‌های هیدراتاسیون در سیمان سربارهٔ فسفر نسبت به سیمان پرتلند نوع ۲ می‌باشد. مطالعهٔ میکروسکوپی ریزساختار خمیر سخت‌شدهٔ سیمان و مشاهده دانه‌های واکنش‌نداده و یا در حال واکنش سرباره حکایت از روند نسبتا کند واکنش‌های هیدراتاسیون در زمان‌های طولانی است، به‌طوری‌که حتی در نرمی بلین ۴۵۰۰ cm^2/g و در دمای عمل‌آوری ۲۰۰ °C نیز می‌توان دانه‌های سرباره را مشاهده نمود. همچنین بلورهای پرتلندایت ناشی از هیدراتاسیون سرباره و سیمان پرتلند در دماهای مختلف از مورفولوژی‌های متفاوتی برخوردار می‌باشند.

مراجع

1. Dongxu, L., Jinlin, S., Liangxi, M., and Xuequan, W., "The Influence of Admixtures on the Properties of Phosphorous Slag Cement", Cement and Concrete Research, Vol. 30, PP. 1169–1173, (2000).
2. Dong-xu, L., Lin, C., Zhong-zi, X., and Zhi-min, L., "A Blended Cement Containing Blast Furnace Slag and Phosphorous Slag", Wuhan University of Technology, Vol. 17, PP. 62-65, (2002).
3. Peiwei, G., Xiaolin, L., Chuanxi, Y., Xiaoyan, L., Nannan, S., and Shaochun, J., "Microstructure and Pore Structure of Concrete Mixed with Superfine Phosphorous Slag and Super-plasticizer", Construction and Building Materials, Vol. 22, PP. 837–840, (2008).
4. Xia, C., Li, Z., and Kunhe, F., "Anti-crack Performance of Phosphorous Slag Concrete", Wuhan University, Journal of Natural Sciences, Vol. 14, PP. 080–086, (2009).
5. Shi, C., and Krivenko, P.V., "Alkali-activated Cements and Concrete", Taylor & Francis, London and New York, (2006).
6. Behim, M., Beddar, M., and Clastres, P., "Reactivity of Granulated Blast Furnace Slag", Slovak Journal of Civil Engineering, Vol. 2, PP. 7-14, (2013).
7. Slag Cement and the Environment, Slag Cement Association, www.slagcement.org. (2003).
8. Shi, C., and Li., Y., "Investigation on Some Factors Affecting the Characteristics of Alkali-phosphorus Slag Cement", Cement and Concrete Research, Vol. 19, PP. 527-533, (1989).
9. Singh, N.B., and Bhattacharjee, K.N., "Phosphorous Furnace Slag-A Potential Waste Material for the Manufacture of Cements", Indian Journal of Engineering and Materials Sciences, Vol. 3, PP. 41-44, (1996).
10. Dongxu, L., Jinlin, S., Lin, C., and Xuequan, W., "Influence of Fast-setting/early-strength Agent on High Phosphorous Slag Content Cement", Cement and Concrete Research, Vol. 31, PP. 19-24, (2001).
11. Xia, C., Kunhe, F., Huaquan, Y., and Hua, P., "Hydration Kinetics of Phosphorus Slag-cement Paste", Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science, Vol. 26, PP. 142–146, (2011).
12. Xu, X., Zhang, Y., and Li, S., "Influence of Different Localities Phosphorous Slag Powder on the Performance of Portland Cement", Procedia Engineering, Vol. 27, PP. 1339–1346, (2012).

13. Liu, D.M., "Effect of Phosphorus Slag and Fly Ash on Mechanical Properties of High Belite Cement", Advanced Materials Research, Vol. 598, PP. 535-538, (2012).
14. Xiu-wei, L., Lin, Y., and Bin, Z., "Utilization of Phosphorus Slag and Fly Ash for the Preparation of Ready-mixed Mortar", Applied Mechanics and Materials, Vol. 423-426, PP. 987-992, (2013).
15. Peng, Y., Huang, J., and Ke, J., "Preparation of Ultra-high Performance Concrete Using Phosphorous Slag Powder", Applied Mechanics and Materials, Vol. 357-360, PP. 588-591, (2013).
16. Jinhui, T., Min, D., Aiguo, W., and Lilan, X., "Influence of the Cement Fineness on Strengths of Cement Pastes Containing High Phosphorus Slag", Journal of Materials in Civil Engineering, DOI: 10.1061/ (ASCE) MT.1943-5533.0001316.
17. Sajedi, F., and Abdul Razak, H., "The Effect of Chemical Activators on Early Strength of Ordinary Portland Cement-slag Mortars", Construction and Building Materials, Vol. 24, PP. 1944–1951, (2010).